

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

PCT / SE 2004 / 000545

**Intyg  
Certificate**

*Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de  
händlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och  
registreringsverket i nedannämnda ansökan.*

*This is to certify that the annexed is a true copy of  
the documents as originally filed with the Patent- and  
Registration Office in connection with the following  
patent application.*



(71) Sökande                    Kvaerner Pulping AB, Karlstad SE  
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer    0301163-2  
Patent application number

(86) Ingivningsdatum            2003-04-17  
Date of filing

Stockholm, 2004-04-19

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

*Marita Öun*  
Marita Öun

Avgift  
Fee

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 03 MAY 2004	
WIPO	PCT

2003-04-17

**Metod för ångbasning av flis vid sulfatkokning av cellulosamassa**

Huvudteckn. nr. 2003-04-17

Föreliggande uppfinning avser en metod i enlighet med ingressen till krav 1.

5 **Teknikens Ståndpunkt**

Flera olika metoder är kända där man använder sura förbehandlingssteg för flisen.

Ibland förekommer en förhydrolys av flisen, eller annat cellulosamaterial som  
10 bagass eller andra ettåriga växter, där man under relativt tuffa reaktions-  
betingelser strävar till att bilda sackarider vilka avdrages från flisen.

Den extraherade vätskan med sina sackarider användes sedan för annan  
tillverkning.

Exempelvis US,A,3923591 visar en sådan förhydrolys av ettåriga växter, där  
15 man sedan skall använda en speciell kokprocess med bland annat bisulfit i  
syfte att öka utbytet. För att man skall nå nödvändiga betingelser för  
förhydrolysen så krävs temperaturer på 160-199°C (320-390°F).

I US,A,5338366 visas ytterligare en variant på förhydrolys där temperatur på  
160°C (320°F) rekommenderas (inom angivet Intervall 250-350°F/121-173°C).

20 Här sker en uppslammning av främst ettåriga växter (bagass) i sur vätska till  
8-12% koncentration, följt av en avvattnning till 35-50% i syfte att begränsa  
mängden erforderlig ånga i efterföljande uppvärmning. Det avpressade sura  
filtratet återföres till föregående uppslammningssteg. Den avvattnade  
bagassen förs sedan till ett värmningssteg där massan värmgs under 20-40  
25 minuter och tryck på 2-3,5 bar (30-50psi). Förhydrolysen är därmed avslutad.

I andra kända sura förbehandlingssteg, exempelvis EP921-228, avser man  
extrahera metallerna från flisen, varvid man blöder ut den sura vätskan med  
utlösta metaller från behandlingssteget. Denna behandling medför att  
30 ytterligare ett surt filtrat måste hanteras i destruktions- eller återvinnings-  
processen, vilket belastar dessa processer.

## Huvudforsen Kretan

Man kan även behandla flisen med H<sub>2</sub>S i gasform i syfte att öka utbytet.

Dessa processer ger dock nackdelar i det att denna gas är giftig och illaluktande.

5 I SE,C,506.702 visas en metod där man strävar till att öka utbytet från kokprocessen, där sulfidanrikad impregneringsvätska vid pH 4-8, företrädesvis 5-7, tillåtes impregnera flisen. Likande teknik är även visad i US,A,3.841.962, där man hävdar utbyteshöjningar på 6-7%, om impregneringen med H<sub>2</sub>S rik vätska sker vid 120-165 grad C under 20-200 minuter och ett partialtryck H<sub>2</sub>S på 10-80 psi, men vid neutralt pH 6-7,5. Här användes H<sub>2</sub>S rik behandlingsvätska vilken även den medför risk för utsläpp av H<sub>2</sub>S gaser.

I flertalet av dessa sura förbehandlingssteg, antingen de är förhydrolyssteg eller utblödningssteg för metaller, avslutas dessa med att den sura vätskan i flis- eller fiberblandningen blandas eller förtränges ut med en alkalisk kokvätska, vilket medför att onödigt stora mängder alkalisk vätska erfordras enbart för att neutralisera den sura flisblandningen, eller att den alkaliska vätskan medföljer den förträngda sura vätskan bort från steget. Detta ger en oekonomisk hantering av processvätskorna och filtrat som inte kan användas effektivt i processen och som kräver anpassade återvinnings- eller destruktionssystem för filtraten.

Uppfinningens syfte och ändamål

25 Det huvudsakliga syftet med uppfinningen är att erhålla ett ökat utbyte från kokprocessen där man kan berika flisen med H<sub>2</sub>S utan att få de olägenheter som kända sura förbehandlingssteg medför.

30 Genom den förstärkta surgörningen av flisen under basningen kan den naturliga pH sänkningen utnyttjas, och hög koncentration av vätejoner kan etableras i flisen. Sur förbehandlingsvätska tillsättas i allt väsentligt enbart i en liten mängd men som minst skall resultera i en tiofaldig ökning av jonkoncentrationen på flisen efter basningen, vilket motsvarar en pH sänkning om 1 enhet relativt en konventionell basning utan tillsättning av sur vätska.

Huvudforsen Kesson

Med relativt milda betingelser och kort uppehållstid så hinner inte heller cellulosen att degraderas.

Ingen eller försumbar bildning av giftig och illaluktande H<sub>2</sub>S gas bildas i under den förstärkta surgörningen i basningssteget.

5       H<sub>2</sub>S bildas i allt väsentligt i den surgjorda flisen först när den alkaliska vätskan tillsättes den surgjorda och basade flisbiten. Den alkaliska vätskan med sitt innehåll av sulfid reagerar då med de vätejoner H<sup>+</sup> som finns kvar i flisbiten, varvid H<sub>2</sub>S bildas i allt väsentligt enbart där den skall vara närvarande, i flisbiten, för att ge en utbyteshöjande effekt.

10      Omfattande prover med H<sub>2</sub>S berikad flis visar att man i en industriell sulfatkoknings-process kan nå en utbyteshöjning från koket på drygt 1-3%, och under vissa gynnsamma betingelser kan utbytet höjas någon eller några procentenheter.

15

Ritningsförteckning

Figur 1, visar schematiskt hur den uppfinningensliga metoden kan tillämpas i en process för tillverkning av sulfatmassa.;

20      Figur 2, visar schematiskt ett flismatningssystem till en kontinuerlig kokare, med konventionell flisficka och basningskärl.

Detaljerad Beskrivning av föredragna utföringsformer

I figur 1 visas principiellt den uppfinningensliga metoden för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess, där den aktiva tillsättningen av sur vätska, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, till ångbasningen utgör en modifikation av den i övriga steg konventionella processen.

Flisen som erhålls efter flishuggen upptar stor volym, där flisbitarna endast upptar 1/3-del och resten 2/3 delar är luft. I själva flisbiten så utgöres endast 1/3-del av ved och resterande del av flisen utgöres av flisfukt 1/3 samt luft 1/3-del.

Normalt uppvärmes flisen CHIPS med ånga som första åtgärd, vilket kan ske i minst ett steg STEAM I/STEAM II.

## Huvudforsen Kesson

I figur 2 visas ett konventionellt system där den obehandlade flisen 1 med hjälp av en bandtransportör matas till en atmosfärisk eller lätt trycksatt flisficka 2 där men tillsätter lågtrycks ånga ST 1 genom munstycken 3 för att dels värma flisen men även för att driva ut luft i flisen. Temperaturen på flisen

5 ut från flisfickan ligger normalt på 80-100°C.

Efter flisfickan matas/slussas den uppvärmda flisen via en sluss 4 till ett basningskärl 5 (STEAM II i fig. 1) där flisen utsättas för kraftigare ångbasning under tryck, för att driva ut eventuella kvarvarande luftrester samt ytterligare värma upp flisen 10-20°C till en flis temperatur på 90-120°C.

10 Detta basningskärl är oftast i form av en horisontell tub där flisen matas in i ena änden och under transport/omröring av en matarskruv 5a matar flisen under tillsättning av ånga ST2 till flisen.

15 Det utmärkande för uppfinningen är att till flisen i samband med uppvärmeningen med ånga i basningskärlet 5 tillsättas en lämplig sur vätska,  $H_2SO_4$  visat i figur 2, i en mängd vilken ger flisen minst en femfaldig, företrädesvis minst 10-faldig, ökning av jonkoncentrationen av vätejoner i slutet på basningen jämfört med basning utan tillsättning av sur vätska, varvid slut ph i flisen sänks minst 0,5 enheter och företrädesvis minst 1 enhet.

20 Den sura vätskan har ett pH underligande 4-5, och den sura behandlingsvätskan tillsättas åtminstone till del av den totala mängden som tillsättas under ång uppvärmeningen, företrädesvis 50-100%, i ett trycksatt basningskärl, vid ett tryck i käret på minst 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.

25 Eventuellt kan en del, företrädesvis mindre än 50% av den totala mängden som tillsättas under ång uppvärmeningen, tillsättas den sura vätskan till ett atmosfäriskt eller lätt trycksatt kärl, vid ett tryck i käret mellan 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.

30 Med tillräckligt stark sur vätska kan man begränsa volymen av tillsatt sur vätska så att denna relativt volymen flis understiger 2:1. Härigenom kan man använda svagare alkaliska vätskor i den efterföljande uppslammningen.

## Huvudförfaren Kesson

Den alkaliska impregneringsvätskan i vilken den uppvärmda och surgjorda flisen uppslammas i utgöres av sulfidrik lut.

Sulfiditeten är ett relativt mått på mängden tillgänglig sulfid och där sulfiditeten ges av förhållandet;

$$5 \quad \text{Sulfiditet} = \text{Na}_2\text{S} / (\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}).$$

Ett annat mått på mängden sulfid i vätskan kan uttryckas som molhalten, eller mol/liter vätska.

10 Även normala vitlutar förekommande i kokprocessen innehåller mindre mängder sulfid. Normal vitlut håller oftast en sulfiditet på 30-40% med en molhalt  $\text{HS}^-$  på 1 mol/liter.

15 Men lutarna kan berikas på olika sätt. Exempelvis kan en mer sulfidrik vitlut produceras med hjälp av processer som CHEMREC-processen. Svartlut, som företrädesvis dras av från kokets initella sked, vilken har en hög sulfiditet runt 60-80% kan även användas i större eller mindre mängd. Konventionell svartlut har dock en låg molhalt  $\text{HS}^-$ , vilken ligger runt 0,15-0,25 mol/liter.

20 Svartluten har dock den olägenheten att den innehåller utlös़t lignin, och detta lignin kan återutfällas på fibrer, så kallad lignin kondensation, speciellt vid de sura betingelser som råder i den sura uppslamningen.

25 För en optimal bildning av  $\text{H}_2\text{S}$  i flisbiten så är det fördelaktigt att man begränsar koncentrationen av  $\text{NaOH}$  och håller koncentrationen av  $\text{HS}^-$  hög. Detta då  $\text{OH}$  jonerna lättare diffunderar in i flisen, och konkurrerar med diffusionen av  $\text{HS}$  jonerna. Således bör den alkaliska vätskan som diffunderar in i flisen direkt efter surgöringen icke bestå av ren vitlut, med hög koncentration av  $\text{NaOH}$ .

30 Den alkaliska impregneringsvätskan utgöres därför lämpligen av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på  $\text{HS}^-$  överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.

För en optimal diffusion av  $\text{HS}^-$  bör även den alkaliska impregneringsvätskan ha en molhalt av  $\text{NaOH}$  understigande 0,75 mol/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.

Högt tryck

7500 bar 77

Sida 6/12

Högt tryck

När den sulfidrika luten tränger in i flisbiten så reagerar sulfiden med de i flisbitarna befintliga vätejonerna, och H<sub>2</sub>S bildas på plats i flisbiten.

5 Uppvärmningen av flisen med ånga tillsammans med tillsatt sur vätska sker under en tidsrymd av 1-20 minuter, företrädesvis 5-10 minuter och vid en temperatur i intervallet 80-120°C.

10 Typiskt för denna uppvärmningsprocess är att ångkondensatet från basningen, även utan aktiv tillsättning av sur vätska, når ett pH på 4-5, då i flisen naturligt förekommande syror löses ut. I vissa system har det förekommit att man försökt dra av detta sura kondensat, då efterföljande uppslamming till önskat alkaliskt pH i alkalisk kok- eller impregneringsvätska motverkas. Mängden av detta sura kondensat är dock så pass litet att det normalt inte är ekonomiskt försvarbart att investera i pumpar etc. för att dra av det sura kondensatet, och dylika system är mycket utsatta för igensättning. I konventionella system har man därför som regel låtit detta sura kondensat följa flisen till efterföljande alkalisering ALK.

15 20 Efter ångbasningen uppslammas flisen med alkalisk impregneringsvätska AIK\_SULF inför kokningen i kokaren. I figur 1 visas schematiskt en uppslamning i steget ALK-SULF vilket kan motsvara ett konventionellt stup 6 (visat i fig.2) efter ett basningskärl 5, vilket stup bildar första delen av en överförings-cirkulation till första kokarkärl 20. I stupet slamas flisen upp för att bli pumpbart, för vidare överföring till kokarkärl antingen via slussmatare 7 (högtryckskik) eller direkt med pumpar.

25 Överföringscirkulationen kan på konventionellt sätt bestå av högtryckskik 7 med en trycksatt cirkulation 9a/9b mot kokaren och en lågtryckscirkulation 8 via pumpen P1 mot stupet 6. Högtryckskiken med sina fickor 7a/7b roterar och flickan 7a visas i sitt fyllnadsläge i lågtryckscirkulationen, och flickan 7b visas i sitt tömningsläge i högtryckscirkulationen.

30 I högtryckscirkulationen 9a/9b kan en toppseparator 10 finnas i toppen på första kokarkärlet, vilken toppseparator drar av huvudelen av transportvätskan

TRP.LIQ och återför denna till stupet/uppslammningen via ledningen 9b och tillhörande pump P2. Härigenom kan man etablera en första impregnering av flisen med en specifik vätska i transportcirkulationen.

Koket kan sedan lämpligen utföras i ett enkärls- eller tvåkärls koksystem, där

- 5 man impregnerar flisen i ett första steg IMP med den svartlut BL.LIQ som avdragits från koket. Svartluten som dras av från koket har normalt en restalkalihalt på 10-60 g/l effektivt alkali, och efter tillsättningen i första steget så förbrukas det kvarvarande alkalit ned till en nivå på cirka 5-20 g/l. Denna förbrukade svartlut dras sedan av efter impregneringen och innan koket till
- 10 återvinningen REC. Efter avdraget av förbrukad svartlut satsas nya kokkemikalier till koket i form av vitlut WL.

Den i figur 1 schematiskt visade kokprocessen motsvarar en kokprocess som föregås av en svartlutsimpregnering. I figur 2 visas schematiskt en konventionell kokprocess med en överföringscirkulation och etablering av

- 15 kokvätskan i toppen på kokaren genom tillsättning av vitlut WL. I dessa konventionella kokare dras förbrukad kokvätska av från kokaren och leds till återvinningen REC på sedvanligt sätt.

Men även andra kokprocesser som konventionell kokning(utan svartlutsimpregnering), LO-SOLID(S med kontinuerligt avdrag av utlöst organiskt material från koket) eller COMPACT COOKING (med höga halter utlöst organiskt material i koket och högt initierat vätske-ved förhållande) kan givetvis användas.

- 25 Tillräckligt med sur förbehandlingvätska skall vara närvarande under basningen så att flisbitarna kan penetreras fullständigt. Under basningen drivs såväl luft som flisfukten i flisbiten ut och den sura miljön kan etableras inuti flisen.

- 30 Den sura behandlingsvätskan som tillsättes basningen har ett pH underligande 4-5, och som lämplig sur behandlingsvätska kan användas svavelsyra ( $H_2SO_4$ ), ättiksyra eller annan syra med hög koncentration fria vätejoner. Genom att flisen surges väl under basningen, både genom utlösning av den naturliga syran i flisen samt genom tillsättningen av sur vätska, kommer flisen redan från början av basnings processen att befina

1974-1975

202-04-17

Sida 8/12

sig i en sur miljö, och utlösningen av de naturligt förekommande syrorna i flisen förstärker processen så att en hög koncentration av fria vätejoner etableras inuti flisen.

5 För att största möjliga mängd H<sub>2</sub>S skall bildas inuti flisbiten så bör den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av sulfidrik lut. Även normala lutar förekommande i kokprocessen innehåller mindre mängder sulfid. Men lutar kan berikas på olika sätt. Exempelvis kan en mer sulfidrik vitlut produceras med hjälp av processer som CHEMREC-processen. Svartlut, som  
10 företrädesvis dras av från kokets Initella sked, vilken har en hög sulfiditet runt 60-80% kan även användas i större eller mindre mängd. Konventionell svartlut har dock en låg molhalt HS<sup>-</sup>, vilken halt ligger runt 0,15-0,25 mol/liter.  
Svartluten har dock den olägenheten att den innehåller utlöst lignin, och detta lignin kan återutfällas på fibrerna, så kallad lignin kondensation, speciellt vid de  
15 sura betingelser som råder i den sura uppslamningen.  
För en optimal bildning av H<sub>2</sub>S i flisbiten så är det fördelaktigt att man begränsar koncentrationen av NaOH och håller koncentrationen av HS<sup>-</sup> hög. Detta då OH-jonerna lättare diffunderar in i flisen, och konkurrerar med diffusionen av HS<sup>-</sup> jonerna. Således bör den alkaliska vätskan som diffunderar in i flisen direkt efter surgöringen icke bestå av ren vitlut, med hög  
20 koncentration av NaOH.

Den alkaliska impregneringsvätskan utgöres därför lämpligen av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på HS<sup>-</sup> överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.  
25  
För en optimal diffusion av HS<sup>-</sup> bör även den alkalisca impregneringsvätskan ha en molhalt av NaOH understigande 0,75 mol/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.  
30 När den sulfidrika luten tränger in i flisbiten så reagerar sulfiden med de i flisbitarna befintliga vätejonerna, och H<sub>2</sub>S bildas på plats i flisbiten.

Uppfinningen kan varieras på ett flertal sätt inom ramen för bifogade patentkrav. Exempelvis kan andra typer av kokprocesser användas som tidigare påpekats. Kokprocessen kan även vara av en förenklad typ där man matar flisen med pumpar mellan ett eller flera steg utan återföring av transportvätska (TRP.LIQ) och där huvuddelen av den i koket etablerade kokvätskan tillsättes redan i uppslammningspositionen.

46 54 142253

Int. i Patentverket 2011

2003-04-17 17

Sida 10/12

**PATENTKRAV**

Patentkravet är enkelt

1. Metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess där flisen uppvärms med ånga samt därefter uppslammas med alkalisk impregneringsvätska inför kokningen i kokaren känd att till flisen i samband med uppvärmningen med ånga tillsättes en sur vätska i en mängd vilken ger flisen minst en femfaldig, företrädesvis minst 10-faldig, ökning av jonkoncentrationen av vätejoner i slutet på basningen jämfört med basning utan tillsättning av sur vätska, varvid slut ph i flisen sänks minst 0,5 enheter och företrädesvis minst 1 enhet.  
5
2. Metod enligt krav 1 känd av att den sura vätskan har ett pH underligande 4-5, och att den sura behandlingsvätskan tillsättes åtminstone till del i ett trycksatt basningskärl, vid ett tryck i kärllet på minst 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.  
10
3. Metod enligt krav 1 känd av att den sura vätskan har ett pH underligande 4-5, och att den sura behandlingsvätskan till del tillsättes åtminstone till ett atmosfäriskt eller lätt trycksatt kärl, vid ett tryck i kärllet mellan 0-0,5 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.  
15
4. Metod enligt krav 2 känd av att volymen tillsatt sur vätska relativt volymen flis understiger 2:1.  
20
5. Metod enligt något av föregående krav känd av att den alkaliska impregneringsvätskan i vilken den uppvärmda och surgjorda flisen uppslammas utgöres av sulfidrik lut.  
25
6. Metod enligt krav 5 känd av att den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på HS överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.  
30

46 54 142253

Sida 11/12

7. Metod enligt krav 6 kännetecknad av att den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt av NaOH understigande 0,75 mol/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.
- 5 8. Metod enligt något av föregående krav kännetecknad av att uppvärmningen av flisen med ånga tillsammans med tillsatt sur vätska sker under en tidsrymd av 1-20 minuter, företrädesvis 5-10 minuter och vid en temperatur i intervallet 80-120°C.

Bekräftat  
med underskrift

Märke -05- 17

Lundström

### Sammandrag

Uppfinningen avser en metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess. Genom en tillsättning av en sur vätska till bäsningen erhålls en mycket hög jönkoncentration på vätejoner. När flisen därrefter slammas upp med en företrädesvis sulfidrik alkalisk kokvätska bildas  $H_2S$  lokalt i flisbiten vilket för efterföljande kok ger en utbyteshöjande effekt på 1-3%.

10

Lik L Patent- och reg. verket

2003-04-17

Patentlagen Kortan

(Fig. 1)

0  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

03 04/17 18:15

46 54 142253

APT SWEDEN

→→ PRV

015

46 54 142253

Mr. L. Palmér och medverkare

2003-04-17

Papperströmmen Kärrbo

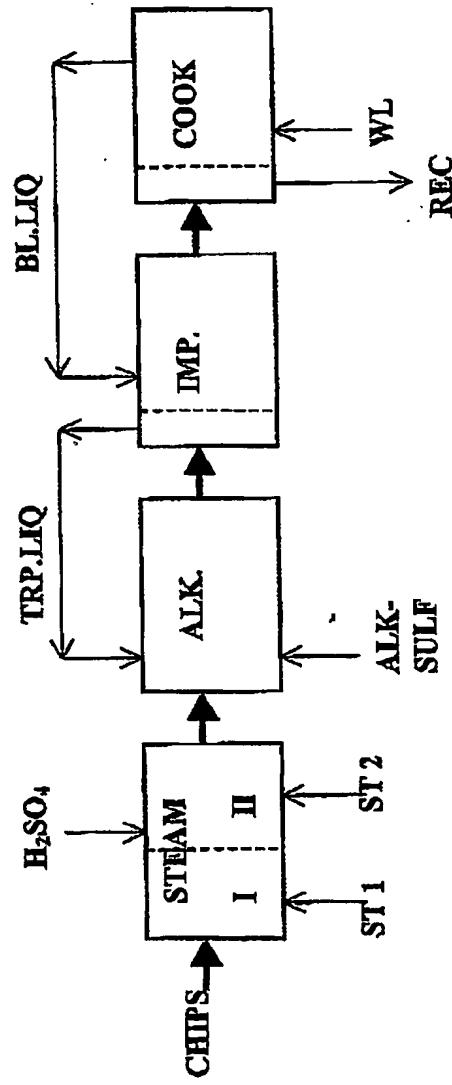


Fig. 1

03\_04/17 16:15

46 54 142253

APT SWEDEN

46 54 142253

→→ PRV

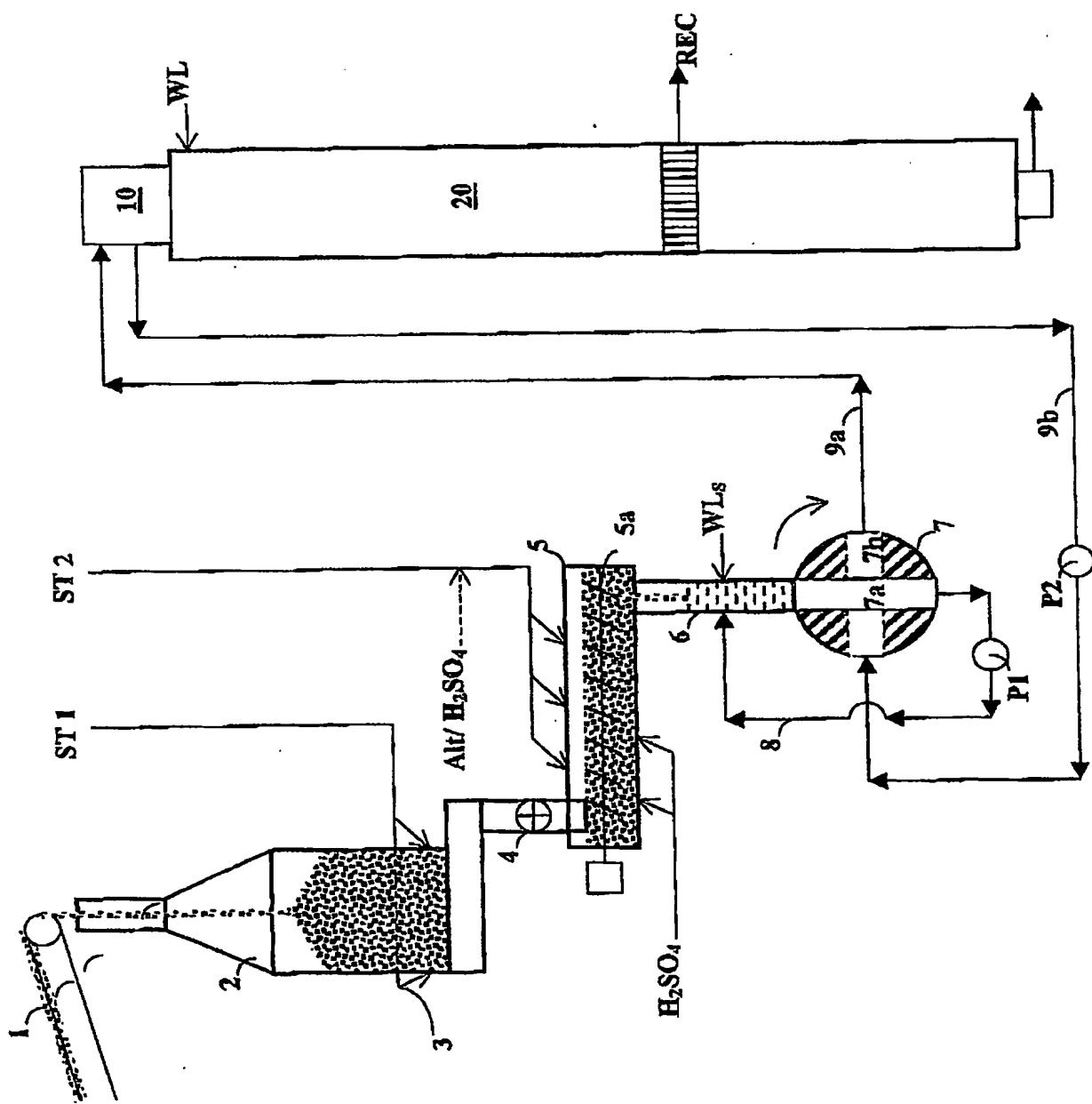
016

EWT Punkt-schicht prokret

70 1-04-17

Lundbyban Kraken

Fig. 2



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**